Über das thermische Verhalten von Alkydharzkomponenten

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Dieter Leuchs

geboren zu Landshut/Isar

Würzburg 1954

1. Referent: Prof. Dr. S. Skraup

2. Referent: Prof. Dr. F. G. Fischer

Tag der mündl. Prüfung:

1. Feb. 1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Bei den Estern des Glykols sind entsprechend seiner Zweiwertigkeit zwei Typen bekannt, die Glykolmono- und Diester. Für die Glykolester einwertiger Säuren war von Cretcher und Pittenger[1]) ein leichter Übergang der Monoester in die Diester festgestellt. Von Skraup und Ülzmann[2]) wurde diese Disproportionierung der Glykolmonoester in Glykoldiester und Glykol an mehreren Beispielen einwertiger Säuren eingehender untersucht. Die Umkehr der Disproportionierung, die Alkoholyse der Glykoldiester, ist von Flory[3]) bei linearen Glykolpolyestern durch Erhitzen mit Glykol und p-Toluolsulfosäure erreicht worden. Skraup und Silberzahn[4]) dagegen gelang ein rein thermischer Abbau der Glykolphthalate durch ein einfaches Destillieren mit überschüssigem Glykol ohne Katalysator. Beide Reaktionen sind inzwischen von Skraup und Matterstock[5]) als die beiden Teilreaktionen einer Gleichgewichtsreaktion erkannt worden. Die Gleichgewichtslage ist dabei von der Art der verwendeten Säure abhängig und kann von beiden Seiten erreicht werden.

Dementsprechend konnten wir bei den von uns untersuchten Aconitsäureglykolestern unter geeigneten Reaktionsbedingungen beide Grenztypen fast rein erhalten. Dabei ist der Typ des Glykolmonoestes ein monomerer Aconitsäuretriglykolester, während der Glykoldiester hochmolekular und vernetzt war.

Führt man die Veresterung der Aconitsäure mit Glykol im Vakuum unterhalb 120° durch und wendet man gleichzeitig einen großen Glykolüberschuß an, z. B. 13 Äquivalente Glykol auf ein Säureäquivalent, so gelangt man nach möglichst raschem Abdestillieren des Glykolüberschusses zu öligen und wasserlöslichen Estern. Durch Analyse wurde dabei ein Überschuß von Glykol noch über das Verhältnis der Säure- und Glykoläquivalente 1:2 festgestellt. Es mußte noch freies Glykol enthalten sein, das durch Destillation nicht mehr zu entfernen war. Zur

Entfernung dieses Überschusses bewährte sich die azeotrope Destillation unserer Ester mit Di-n-butyläther oder Chlorbenzol. Nach der azeotropen Destillation entsprach die Zusammensetzung weitgehend einem Monoaconitsäuretriglykolester, den wir nach seinem Formelbild kurz als „Kammester" bezeichnen.

Bei der Erhitzung der von uns dargestellten „Kammester" trat unter Glykolabspaltung Disproportionierung zu völlig unlöslichen und unschmelzbaren Polyestern ein. In diesen Estern war nach ihrer azeotropen Destillation das Verhältnis der Äquivalente von Säure und Glykol annähernd 1:1. Auf Grund der Analysenergebnisse und ihrer Eigenschaften müssen diese Polyester bereits stark vernetzt sein. Zwischenstufen der Vernetzung, wie sie bei den Glycerinphthalaten, aber auch bei Citronensäurepolyestern durch Löslichkeit und Schmelzbarkeit unterschieden werden können, wurden von uns nie erhalten. Ob wir die Reaktion bei 120°, 150° oder 200° durchführten, stets gelangten wir zu Polyestern mit gleichen Eigenschaften. Auch die direkte Veresterung der Komponenten mit einem geringen Glykolüberschuß, der auch bei gleicher Temperatur entfernt wurde, ergab ein ähnliches Produkt.

Die Alkoholyse der Aconitsäureglykolpolyester gelingt glatt, wenn auch eine längere Reaktionszeit erforderlich ist. Wir konnten so einen Polyester, der aus einem Monoester („Kammester") hergestellt worden war, wieder zum Kammester abbauen.

In orientierenden Vergleichsversuchen fanden wir bei den analogen Tricarballylsäureglykolestern im allgemeinen gleiche Reaktionen.

Die bei den Glycoldiestern einwertiger Säuren bekannte Krafft'sche Spaltung haben wir in dem untersuchten Temperaturbereich nicht festgestellt. Dabei entstehende Vinylester hätten durch ihre Reaktion mit der gleichzeitig entstehenden freien Säure Acetaldehyd liefern müssen. Die Möglichkeit der Polymerisation der Vinylester konnten wir durch den negativen Verlauf der Prüfung eines Polyesters auf Polyvinylalkohol nach Skraup und Silberzahn ausschließen.

Bei der Bestimmung der Aconitsäure in ihren Glykolestern nach der Methode von Roberts und Ambler[6]) erhielten wir fast immer Fehlbeträge gegenüber dem durch Verseifungstitration erhaltenen Wert. Da die leichte Decarboxylierbarkeit der Aconitsäure, auf der die Bestimmungsmethode beruht, von der Doppelbindung im Molekül abhängig ist, vermuteten wir, daß sich ein Teil der Aconitsäure durch Polymerisation der Bestimmung entzog. Wir setzten nun die Zahl der decarboxylierbaren Carboxylgruppen mit den gesamten Carboxylgruppen in Beziehung und erhielten so eine Verhältniszahl, die angibt, wieviel Carboxyle auf ein decarboxylierbares fallen. Machen wir die Annahme, daß bei einer Polymerisation der Säure nach dem Additionsschema in jeder Polyaconitsäure eine Doppelbindung erhalten bleibt, und damit eine Carboxylgruppe der Decarboxylierung fähig ist, so haben wir die Möglichkeit, ein mittleres Molekulargewicht zu berechnen. Durch Multiplikation der Verhältniszahl mit dem Äquivalentgewicht der Aconitsäure errechnet sich für die Säuren ein Molekulargewicht, das zwischen dem einfachen und doppelten der Aconitsäure liegt. Zur Prüfung überführten wir die Säuren aus zwei Polyestern über ihre Silbersalze mit Methyljodid in die Methylester. Die Molekulargewichte wurden nach Rast bestimmt.

	Herst.-Temp.	$\frac{\text{mMol Carboxyl}}{\text{mMol } CO_2}$	Molgew. d. Methylester ber. (aus Sp. 2)	gef.
Polyester 1	120°	5,6	400	316
Polyester 3	200°	4,25	305	299

Es ist also als gesichert anzusehen, daß die Aconitsäure unter den Bedingungen der Veresterung mit Glycol teilweise polymerisiert wird; wahrscheinlich zu einem Gemisch von Aconit- und Diaconitsäure. Überraschend ist dabei, daß hier eine Steigerung der Reaktionstemperatur den Polymerisationsgrad anscheinend nicht beeinflußt. Auf die Polymerisation der Aconitsäure muß dabei das Glycol einen entscheidenden Einfluß ausüben,

da von einer thermischen Polymerisierbarkeit der Aconitsäureester bisher nichts bekannt ist und die von uns geprüften Methyl- und Isoamylester keiner Polymerisation unterlagen.

Für die Praxis der Polyesterchemie wäre ein derartiger Einfluß schon von einiger Bedeutung. Da natürlich für ein eingehenderes Studium dieser Erscheinung Polyester selbst ungeeignet sind, wählten wir die einbasige Crotonsäure, die nach den Erfahrungen der Praxis als schwer- bzw. nicht polymerisierbar gilt. Zunächst wurden von uns die Crotonsäureester des Glykols, des Glycerins, des „Pentaglycerins“ und des Pentaerythrits dargestellt und den Bedingungen der thermischen Polymerisation unterworfen. Die Reaktionstemperatur war dabei einheitlich 208°.

Die genauen Ergebnisse der Temperungen sind der Tabelle auf Seite 7 zu entnehmen. Thermische Zersetzungen der Ester traten bei den Temperungen nicht ein. Als Maß der Polymerisation der getemperten Ester wurde die Abnahme der bromometrisch bestimmbaren Crotonsäure benutzt. Da die Molekulargewichtsbestimmungen der Reaktionsmischungen keine Rückschlüsse auf den erzielten Polymerisationsgrad zulassen, mußten wir die polymeren Crotonsäuren abtrennen und in die Ester eines einwertigen Alkohols überführen. Die Isolierung dieser Polysäuren gelang auf Grund der Wasserdampfflüchtigkeit der monomeren Crotonsäure. Dazu wurde der getemperte Glycerinester verseift und aus der mit Hilfe eines H-Jonenaustauschers sauer gestellten Lösung die Crotonsäure mit Dampf abdestilliert. Die polymeren Säuren konnten darauf im Rückstand der Destillation als Silbersalze gefällt und diese mit Methyljodid in die Methylester überführt werden. Aus der Molekulargewichtsbestimmung dieser Methylester ergab sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von 4,3.

Entgegen unseren ursprünglichen Vermutungen beobachteten wir auch bei den Crotonsäureestern einwertiger Alkohole eine Polymerisation der Säure. Die Versuchsergebnisse sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Alkohol-komponente	Molg. ber.	Temperungszeit Std.	Temperungstemp.	Molg. get.	Crotons. unveränd. %	Molg. Polym.	Polym.-grad
Glycol	198	6	208°	200	100		
Pentaerythrit	408	24	208°	463	80		
Pentaglycerin	324	24	208°	486	74,5		
Glycerin	297	6	208°	383	70,5	Methylester	
		24	208°	547	70	432	4,3
2-Äthylhexanol	198	72	208°	242	70	615	3,1
		72	195°	239	72	—	—
Isoamylalkohol	156	72	195°	178	90	467	3,0
Benzylalkohol	176	72	208°	238	73,5	550	3,1
Phenol	162	72	208°	176	91	450	3,0

Da alle untersuchten Crotonsäureester einwertiger Alkohole destillierbar und wasserdampfflüchtig sind, konnten wir die Polymerisate auf einfache Weise isolieren und durch direkte Molekulargewichtsbestimmung die Polymerisationsgrade festlegen. Während sich die polymeren Phenyl- und Benzylester völlig normal verhalten, überrascht die ausgesprochen schwere Verseifbarkeit der Polymerisate des Äthylhexyl- und Isoamylcrotonats. Beide Ester werden nur durch stundenlanges Kochen mit 40%-iger Bromwasserstoffsäure gespalten, wobei die zurückbleibenden Polysäuren nach der Aufarbeitung ein annehmbares Äquivalentgewicht liefern. Ob allerdings in den untersuchten Crotonsäureestern einwertiger Alkohole, den Phenyl- und Benzylestern einerseits und den Äthylhexyl- und Isoamylestern andererseits, nicht etwa zwei Polymerisationstypen vorliegen, die sich trotz praktisch gleicher Polymerisationsgrade in ihrem Verhalten bei der Verseifung unterscheiden, ist noch nicht hinlänglich geklärt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Aconitsäureglykolester sind durch thermische Veresterung darzustellen, wobei unter Berücksichtigung der folgenden Feststellungen monomere Aconitsäuretriglykolester oder vernetzte Polyester zu erhalten sind.

2. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Glykolmono- und Diester (+ Glykol) wurde auch bei den Aconitsäureglykolestern gefunden.
Monomere und Polyester lassen sich durch Zufügen und Entfernen von Glykol wechselseitig ineinander überführen.

3. Die Aconitsäure in den Aconitsäureglykolestern polymerisiert sich weitgehend zu einer Diaconitsäure, in der die partielle Decarboxylierbarkeit erhalten bleibt. Der Aconitsäuremethyl- und der Isoamylester polymerisieren sich unter gleichen Bedingungen nicht.

4. Die Crotonsäureester ein- und mehrwertiger Alkohole unterliegen einer thermischen Polymerisation. Eine Abhängigkeit von den Alkoholkomponenten ergibt sich dabei aus den unterschiedlichen Ausbeuten an Polymerisat.

Literatur.

1. L. H. Cretcher, W. H. Pittenger: J. Am. chem. Soc. 47/2560 (1925)
2. S. Skraup, H. Ülzmann: Dissertation Wzb. 1952
3. P. J. Flory: J. Am. chem. Soc. 62/2255 (1940)
4. S. Skraup, H. Silberzahn: Diplomarbeit Wzb. 1948
5. S. Skraup, K. Matterstock: Diplomarbeit Wzb. 1953
6. E. J. Roberts, J. A. Ambler: Anal. Chem. 19/118 (1947)